

⑩ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公表

⑫ 公表特許公報(A)

平5-506055

⑬ 公表 平成5年(1993)9月2日

⑭ Int.Cl. ⁷	識別記号	庁内整理番号	審査請求有
C 08 L 67/02	L P C	8933-4 J	予備審査請求 未請求
B 29 C 49/00		2126-4 F	
C 08 K 5/09	K J V	7242-4 J ※	

(全 6 頁)

⑯ 発明の名称 向上した熔融粘度を示すポリエステル組成物

⑰ 特 願 平3-514764

⑱ 翻訳文提出日 平5(1993)4月27日

⑲ 出 願 平3(1991)8月27日

⑳ 国際出願 PCT/US91/06099

㉑ 国際公開番号 WO93/04126

㉒ 国際公開日 平5(1993)3月4日

㉓ 発明者 チレル, ジョン・アルフレッド アメリカ合衆国、14068、ニューヨーク州、ゲッツビル、ビーオーボックス90(番地なし)

㉔ 発明者 ウィリー, エス・ジャック アメリカ合衆国、12037、ニューヨーク州、チャザム、オールド・ボンド・ロード、ボックス24、アールデー1(番地なし)

㉕ 出 願 人 ゼネラル・エレクトリック・カンパニー アメリカ合衆国、12345、ニューヨーク州、スケネクタディ、リバーロード、1番

㉖ 代理人 弁理士 生沼 徳二

㉗ 指定国 A T(広域特許), B E(広域特許), C H(広域特許), D E(広域特許), D K(広域特許), E S(広域特許), F R(広域特許), G B(広域特許), G R(広域特許), I T(広域特許), J P, K R, L U(広域特許), N L(広域特許), S E(広域特許)

最終頁に続く

請 求 の 範 囲

1. (a) 熱可塑性ポリエステル樹脂、
 - (b) 熔融粘度を増加させる量の分子量300乃至1500を持つ脂肪族ポリカルボン酸のアルカリ金属塩、及び
 - (c) 熔融粘度を増加させる量のエポキシド分子当たり2.0のエポキシ基より大きい平均エポキシ官能を持つ多官能エポキシド
- を含んでなる熱可塑性ポリエステル樹脂組成物
2. 該熱可塑性ポリエステル樹脂がポリ(ブチレンテレフタレート)樹脂である請求項1に記載の組成物。
 3. 該熱可塑性ポリエステル樹脂がポリ(エチレンテレフタレート)樹脂である請求項1に記載の組成物。
 4. 該熱可塑性ポリエステル樹脂がポリ(ブチレンテレフタレート)樹脂とポリ(エチレンテレフタレート)樹脂のブレンドである請求項1に記載の組成物。
 5. 該熱可塑性ポリエステル樹脂がポリ(シクロヘキサジメチレンテレフタレート)である請求項1に記載の組成物。
 6. 該多官能エポキシドがトリグリシジルイソシアヌレートである請求項1に記載の組成物。
 7. 該多官能エポキシドがオルトクレゾールノボラックとエピクロロヒドリンから得られる請求項1に記載の組成物。
 8. 該多官能エポキシドがトリグリシジルイソシアヌレ

ートである請求項2に記載の組成物。

9. 該多官能エポキシドがオルトクレゾールノボラックとエピクロロヒドリンから得られる請求項2に記載の組成物。

10. 該脂肪族ポリカルボン酸のアルカリ金属塩が組成物の全重量を基準にして0.1乃至10重量%のレベルで存在する請求項1に記載の組成物。

11. 該多官能エポキシドが組成物の全重量を基準にして約0.05乃至10重量%のレベルで存在する請求項1に記載の組成物。

12. 該多官能エポキシドが組成物の全重量を基準にして約0.05乃至10重量%のレベルで存在する請求項10に記載の組成物。

明 細 書

向上した熔融粘度を示すポリエステル組成物

発明の背景

発明の分野

この発明は、ポリエステル組成物に関し、特にブロー成型可能なポリエステル組成物に関する。

関連技術の説明

グリコールとテレフタル酸又はイソフタル酸の高分子量直鎖状ポリエステルとコポリエステルは多年に亘って得られている。これらは、中でもフィンフィールド(Whinfield)等の米国特許第2,465,319号とペンギリー(Pengilly)の米国特許第3,047,539号に開示されている。

このようなポリエステルは、しかし、多くのブロー成型の用途に必要な熔融粘度と熔融強度のレベルを一般に欠いている。

増加した熔融強度を持つブロー成型可能な組成物を作り出すために、少なくとも20の炭素原子を含み、約1500を越えない分子量を持つ脂肪族ポリカルボン酸のアルカリ金属塩がコポリエステルエラストマーに添加された(ヘッセル(Hoeschelle)の米国特許第4,362,836号参照)。20までの炭素原子を含むポリカルボン酸のナトリウム塩が核生成剤として直鎖状飽和ポリエステ

ルに添加された(ハーウィッグ(Herwig)等の米国特許第3,761,450号参照)。

トリアジン環含有エポキシ化合物(例えば、トリグリシジルイソシアヌレート、又は、N-メチル-N,N'-ジグリシジルイソシアヌレート)が繊維で強化されたポリエチレンテレフタレート(PET)組成物に添加され(日本公報第53/143449号(76,12,14)参照)、多官能性化合物(例えばポリエポキシ化合物、ポリイソシアネート化合物、エポキシシラン化合物及びアミノシラン化合物)がガラス繊維で強化されたポリブチレンテレフタレートやポリプロピレンテレフタレート組成物に添加され(日本国特許第53/106750号(78,09,18)参照)、そして多官能性化合物(例えばポリエポキシ化合物、ポリイソシアネート化合物、エポキシシラン化合物及びアミノシラン化合物)がガラス繊維で強化されたポリエステル樹脂組成物に添加された(日本公報第53/106749号(78,09,18)参照)。

しかし、ポリエステル組成物中でポリカルボン酸塩単独の高水準量を使用すると一般に低水準の衝撃強度を生じ、多官能エポキシド単独の合理的水準量の使用ではメルトフローインデックスを十分には下げないことが分かっている。

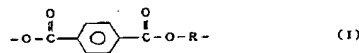
従って、本発明の一つの目的は、衝撃強度の良好なレベルを保持しつつ、向上した熔融粘度を示すブロー成型可能なポリエステル組成物を提供することである。

発明の要約

本発明は、(i)熱可塑性ポリエステル樹脂、(ii)脂肪族ポリカルボン酸の塩、及び(iii)多官能エポキシドを夫々の量で含んで成るブロー成型可能なポリエステル組成物を含む。その組成物は、実質的に向上した熔融粘度レベルを示し、また一方では衝撃強度の良好なレベルを示す。

発明の詳細な説明

本発明で有用な熱可塑性ポリエステル樹脂は、式



の構成単位を含有し、式中、Rは低級アルキレン基(即ち、炭素原子数8までのアルキレン基)である。Rの例としては、エチレン、プロピレン、トリメチレン、テトラメチレン(1,4-ブチレン)、ペンタメチレン、シクロヘキサジメチレン及びヘキサメチレンである。好ましくは、Rはエチレン又はテトラメチレン基で、つまり、エチレンジリコール又は1,4-ブタンジオールより由来する。このような場合は、その直鎖状ポリエステルは、以下で夫々、「PET」又は「PBT」として示されているポリ(エチレンテレフタレート)又はポリ(ブチレンテレフタレート)である。特に好まれるのはPBTである。その直鎖状ポリエステルの数平均分子量は、固有粘度から或いはポリエステル中のヒドロキシとカルボキシ末端基の定量的赤外分析から計算して、一般に約20,000乃至60,000の

範囲内にある。

ポリエステル樹脂に添加される脂肪族ポリカルボン酸のアルカリ金属塩又はその混合物は、少なくとも20の炭素原子、好ましくは26乃至54の炭素原子を含み、300乃至1500、好ましくは約450乃至1000の分子量を持つ。塩を形成するために用いられるポリカルボン酸は、一分子当たり少なくとも二個、好ましくは2乃至4個のカルボキシ基を含まなければならない。20未満の炭素原子を含有するポリカルボン酸のアルカリ金属塩は、熔融強度に少しの影響しか持たないので不満足であろうと信じられている。約1500を越える分子量を持つポリカルボン酸の塩は、高度の剪断力を伴う加工の後での層剥離に繋がる層分離を示す事があり得る。塩を形成するのに、飽和と不飽和の両ポリカルボン酸が使用され得るが、実質的に不飽和の無い酸の方が変色する傾向が少ないので好まれる。ポリエステル樹脂を変性するために添加される脂肪族ポリカルボン酸塩の濃度は、組成物の全重量を基準にして約0.1乃至10重量%、好ましくは0.5乃至5重量%である。約0.1%未満では、塩の効果は顕著でなく、約10%を越えるとポリエステル樹脂の物理特性が悪影響を受ける。その塩を形成するために如何なるアルカリ金属も用いられ得るが、ポリカルボン酸の好ましい塩は、ナトリウムとカリウム塩であり、より低い原子量と本発明に於ける効力の点でナトリウムの方が好まれる。

本発明に使用され得る代表的な脂肪族ポリカルボン酸は、

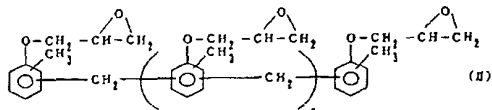
特表平5-506055 (3)

オクタデシルコハク酸、オクタデセニルコハク酸、ドコサ
ンジカルボン酸、ダイマー酸、トリマー酸、或いはこれら
の混合物を含む。ダイマー酸とは、不飽和 C_{18} 脂肪酸の二
量体化で得られる C_{36} ジカルボン酸を言う。トリマー酸と
は、 C_{18} 脂肪酸の三量体化で得られる C_{54} トリカルボン酸
のことを言う。ダイマー及びトリマー酸中に存在する任意
のエチレン性不飽和は水素添加で除去し得る。前に示した
ように、飽和ポリカルボン酸が好まれる。不飽和或いは水
素添加による飽和を含有するダイマー及びトリマー酸の両
方共に商業的量が入手可能である。効力が加わった入手可
能性がダイマー及びトリマー酸、特にダイマー酸の好まし
さを説明する。商業的等級のダイマー酸は、普通は少なく
とも少量の出発原料としてのモノカルボン酸と主にトリマ
ー酸であるより高度のポリマーを含有する。同様に、商業
的等級のトリマー酸は、普通は微量のモノカルボン酸とそ
れよりは多い量のダイマー酸を含有する。明らかに、ダイ
マーとトリマー酸の混合物が使用できる。また、炭素原子
数 16 乃至 26 の他の不飽和モノカルボン酸も二量体化又
は三量体化して本発明で有用なポリカルボン酸を形成して
よいことが注意されるべきである。これらの物質は（上に
言及した C_{18} モノカルボン酸から得られる酸の場合を除い
ては）一般に商業的に入手可能ではないが本発明上は有効
であろう。

ポリカルボン酸の塩は、選ばれたアルカリ金属水酸化物
の濃厚な水溶液を、メタノールのようなアルコールのポリ

カルボン酸溶液に添加し、生じる酸の塩を、アルコールと
水を蒸発させ分離することにより、容易に製造され得る。
好ましくは、水酸化物と酸の当量比が使用される。過剰
の水酸化物は避けるべきである。

多官能エポキシドは、エポキシド分子当たり二個のエ
ポキシ基より大きい平均エポキシ官能、好ましくはエポキシ
ド分子当たり少なくとも三個のエポキシ基の平均エポキシ
官能を持つ。好ましい多官能エポキシドは、オルトクレゾ
ールノボラックをエピクロロヒドリンと反応させて得られ、
一般式



で示され得る、式中、 n は 0 より大きく、好ましくは 2 よ
り大きく、最も好ましくは平均して約 3.4 である。もう
一つの好ましい多官能エポキシドはトリグリシジルイソシ
アレートである。

多官能エポキシドは、組成物の全重量を基準にして約 0.
05 乃至 10 重量%、好ましくは 0.1 乃至 2 重量% のレ
ベルで組成物中に存在する。

本組成物は、ポリカルボン酸のアルカリ金属塩と多官能
エポキシドとを溶解したポリエステル熱可塑性樹脂とをスク
リーニング押し出し機又はバンベリー (Banbury) ミ

キサーのような高剪断力混合設備で混合することによって
製造できる。採用される温度はポリエステルの融点より通
常約 20° で高い温度である。

樹脂溶解物の押し出しで十分な混合がなされることが、
脂肪酸ポリカルボン酸塩と多官能エポキシドを含有するそ
の組成物のブロー成型特性にとって重要である。

コンパウンド化は通常の設備で可能である。例えば、単
軸スクリーニング押し出し機にポリエステルと添加剤成分の
ドライブレンドが供給され、この場合に使用されるスクリ
ューは溶融を確実にするために長い過渡及び計量化部分を持
つ。他方、二軸スクリーニング押し出し機、例えば 30 mm
ウエルナー・プフライデラー (Werner Pfleiderer) 機の供給口に樹脂と添加剤を供給できる。多
官能エポキシドは、好ましくはポリエステル樹脂と多官能
エポキシドの予備押し出しされた濃縮物の形でポリエステ
ル樹脂に加えられる。どちらの場合でも、一般に適当な機
械温度は、約 400 乃至 570° F であろう。

コンパウンド化された組成物は、押し出されて、通常の
粒状物、ペレット等のような成型用成分に標準的技術によ
って切断され得る。

前記の組成物は、制限的な意味ではなくて、核生成剤、
離型剤、充填剤、流動促進剤、着色剤、カップリング剤及
び安定剤を含む当業界で知られている他の添加剤をも含有
してよいと理解される。その組成物は、ポリエチレンテレ
フタレートとポリブチレンテレフタレートのような熱可塑

性ポリエステルの混合物をも含有し得る。特定の用途に対
して何れが必要で適当なのか容易に決定可能であろう。好
ましくは、ブロー成型組成物としては、その組成物は強化
用繊維を含有せず、熔融温度で 0.0825 インチのオリ
フィスを用いて 10 分間当たり 15 g よりも低いメルトフ
ローインデックスを持ち且つ ASTM D 256 に準拠し
て 1/8" のバーでノッチ無しアイゾット値として少なく
とも 10 フィート・ポンドを持つ。

実施例

次の実施例は本発明を説明する。実施例に於いては、下
記の印しが採用された材料と物理試験を表示するために使
用されている。

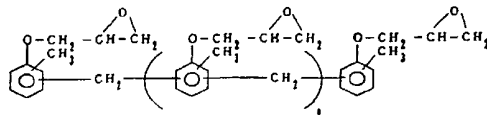
PBT: ゼネラル・エレクトリック (General Electric) 社よりバロックス (Valox)
295 (登録商標) として入手し得るポリブチレ
ンテレフタレート、

S₁: エメリー・インダストリーズ (Emery Industries) 社からのエンポール (Empol)
1010 (登録商標) C_{18} ダイマー酸 896.3 g
と 50% 水酸化ナトリウム溶液 262.4 g から製
造されたダイマー酸の二ナトリウム塩

S₂: 安息香酸のナトリウム塩

EA: 下記の式で示されるエポキシクレゾールノボラック
として知られる多官能エポキシド

特表平5-506055 (4)



式中、nは平均値3.4を持つ。

EC:EAの240部とPBTの2760部を混合し、その混合物を二軸スクリュウWP30押し出し機を用いて押し出して製造された8%の濃縮物

例C1乃至C7とC11乃至C15は比較例である。例E8乃至E10は本発明を説明する例である。例E8乃至E10が、本発明の組成物は、S₁、S₂成いはECを単独で使用する組成物に比較して良好な衝撃強度を示しつつ、低いメルトフローインデックス(高い熔融粘度)を示すことに注目すべきである。

E8乃至E10は、S₁とECの組み合わせの相乗効果による粘度の上昇(MFIの低下)と良好な衝撃強度の両方を達成する能力を示している。S₂(C11乃至C15)は高いレベルで使用され従って衝撃強度が非常に低くなる結果がもたらされる場合以外は、S₁のようなメルトフローへの効果を有しないことが特筆される。

表1

	C1	C2	C3	C4	C5	C6	C7	E8	E9	E10	C11	C12	C13	C14	C15
PBT	1340	1540	1540	1540	1540	1540	1540	1540	1540	1540	1540	1540	1540	1540	1540
S ₁		15	30	45				15	30	45					
S ₂															
EC					45	75	105	75	75	105					
MFI*(g/10min)	47	35	21	5.5	35	28	28	14	2.4	4.3	44	31	42	25	2.8
1/8" UN1 ft. lb.	35	28	28	4.3	37	31	30	11	18	25	2.1	2.1	4.1	3.5	1.2
(D256)															

* 1100gの重量、0.0825インチ*単位オリフィス、250℃

** 融けて成形不可能

上記の組成物は予混合し、次いで二軸スクリュウWP30押し出し機で押し出した。

要 約 書

ブロー成型可能なポリエステル組成物が提供される。このポリエステル組成物は、熱可塑性ポリエステル樹脂と、脂肪族ポリカルボン酸の塩と、多官能エポキシドとの夫々の量を含む。この組成物は、そのブロー成型に適当な熔融強度を示す。

国際調査報告

PCT/US 91/06099

1. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER (In cases where classification numbers are given, indicate the primary classification in the first column and the secondary classification in the second column.)	
IPC: C 08 L 67/02, C 08 K 5/09	
2. FIELD OF SEARCH	
IPC	C 08 L; C 08 K
3. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT	
Category	Relevance to the prior art
X	US, A, 5026790 (TYRELL ET AL) 25 June 1991, see the whole document
A	EP, A1, 0423505 (GENERAL ELECTRIC COMPANY) 24 April 1992, see claims 1-31
A	EP, A1, 0051220 (E.I. DU PONT DE NEMOURS AND COMPANY) 12 May 1992, see the whole document
A	Dialog information Services, File 350, WPI 81-82, Dialog accession no. 003184292, WPI accession no. 81-448430/25, Teijin KK: "Thermoplastic polyester compn. comprises thermoplastic resin, inorganic filler, polyfunctional epoxy cpd. and polycarboxylic acid: PET POLYETHYLENE TEREPHTHALATE POLYTEREPHTHALATE", JP 56047446, A, 810430, 8125 (Basic)

PCT/US 91/06099

4. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT (Continued from the second sheet)	
Category	Relevance to the prior art
A	Dialog Information Services, File 350, WPI 81-82, Dialog accession no. 002209746, WPI accession no. 79-088928/05, Mitsubishi Rayon KK: "Easily moldable reinforced PET compns. - prepd. by mixing PET, triazine ring-contg. epoxy cpds, aromatic carboxylic acids and fibrous fillers: POLYETHYLENE POLYTEREPHTHALATE", JP 53144954, A, 781216, 7905 (Basic)
A	Dialog Information Services, File 350, WPI 81-82, Dialog accession no. 002209747, WPI accession no. 79-088930/05, Mitsubishi Rayon KK: "Reinforced PET compns. - comprise PET, triazine ring-contg. epoxy cpds, aromatic carboxylic acid or anhydride, fibrous filler and glass foil: POLYETHYLENE POLYTEREPHTHALATE", JP 53144955, A, 781216, 7905 (Basic)
A	US, A, 3761450 (WALTER HERVIG ET AL) 25 September 1973, see the whole document

国際調査報告

PCT/US 91/06099

SA 51037

This report contains the results of the international search conducted by the International Searching Authority (ISA) in accordance with the provisions of the Patent Cooperation Treaty (PCT) and the Rules of the ISA. The results of the search are set forth in the following table.

Patent document cited in search report	Publication date	Patent number (inventor)	Publication date
US-A- 5026790	25/06/91	NONE	
EP-A1- 0423505	24/04/91	AU-D- 6467690 JP-A- 3181551 US-A- 4990549	18/04/91 07/08/91 05/02/91
EP-A1- 0051220	12/05/92	AU-B- 544350 AU-D- 7661581 CA-A- 1162873 JP-C- 1064277 JP-A- 57115451 JP-B- 59037351 US-A- 4362836	23/05/85 29/04/82 21/02/84 16/05/85 17/07/82 08/09/84 07/12/82
US-A- 3761450	25/09/73	AT-A- 383351 BE-A- 756074 CH-A- 540950 DE-A- 2415967 FR-A- 2261670 GB-A- 1390308 NL-A- 7012529	15/10/72 11/03/71 15/10/73 25/03/71 25/06/71 20/12/72 15/03/71

特表平5-506055(6)

第1頁の続き

@Int. Cl. *

識別記号

庁内整理番号

//(C 08 L 67/02
63:00)
B 29 K 67:00